

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/50849 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **A01M 1/20**,
A61L 9/03

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00013

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Januar 2001 (03.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 01 035.0 13. Januar 2000 (13.01.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NEUMANN, Hermann** [DE/DE]; Carl-Duisberg-Str. 310, 51373 Leverkusen (DE). **KALDER, Dietmar** [DE/DE]; Heerstr. 18, 40764 Langenfeld (DE). **STEINEL, Heinrich, W.** [DE/DE]; Obere Mühlstr. 10a, 86825 Bad Wörishofen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/50849 A1

(54) Title: CHIP THAT COMPRISES AN ACTIVE AGENT AND AN INTEGRATED HEATING ELEMENT

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFCHIP MIT INTEGRIERTEM HEIZELEMENT

(57) Abstract: The invention relates to a chip that comprises an active agent and to a method for producing such a chip comprising an active agent. The inventive chip comprises an active agent that is non-volatile at room temperature and, at least partially integrated in its interior, at least one heating element. Said heating element comprises an electrical resistor and at least two electrical contacts.

(57) Zusammenfassung: Wirkstoffchip und Verfahren zur Herstellung eines Wirkstoffchips, enthaltend einen bei Raumtemperatur gebundenen Wirkstoff, wobei sich zumindestens teilweise im Inneren des Chips mindestens ein Heizelement befindet und das Heizelement einen elektrischen Widerstand und mindestens zwei elektrische Kontakte aufweist.

Wirkstoffchip mit integriertem Heizelement

Die Erfindung betrifft einen Wirkstoffchip mit integriertem Heizelement zur Verdampfung von Wirkstoffen aus dem Wirkstoffchip. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Wirkstoffchips mit integriertem Heizelement.

Es sind verschiedene Vorrichtungen zur Verdampfung von Wirkstoffen wie Insektiziden oder Duftstoffen bekannt.

10

Eine für diesen Zweck geeignete Vorrichtung ist ein Plättchenverdampfer, bestehend aus einem Heizgerät und Insektizidplättchen. Die Insektizidplättchen bestehen aus Materialien wie Zellstoff- oder Baumwollkarton, Asbest oder Keramik und sind mit Pyrethroid-Insektiziden imprägniert. Die Insektizidplättchen werden auf das Heizgerät gelegt, das typischerweise eine Temperatur im Bereich von 120 bis 190°C erzeugen kann. Die Insektizide werden durch die Wärme des Heizgerätes aus den Plättchen verdampft. Die Wirkungsdauer bei Plättchenverdampfern ist wegen der hohen Arbeitstemperatur und der ungleichmäßigen Wirkstoffabgabe auf etwa 12 Stunden begrenzt.

20

Ein ähnliches Prinzip liegt dem Gelverdampfer zugrunde (DE 197 31 156 A1), in dem Insektizide in eine Gelformulierung eingearbeitet werden.

Eine andere Möglichkeit zur Verdampfung von Wirkstoffen besteht in der Verwendung von sogenannten Flüssigverdampfern, in denen eine Flüssigformulierung des Wirkstoffs über ein Dochtsystem durch Erwärmung kontinuierlich verdampft wird (GB 2 153 227).

Polymere Wirkstoffträger, in die insektizide Wirkstoffe eingearbeitet sind, sind aus DE 196 05 581 A1 bekannt. Diese polymeren Wirkstoffträger haben theoretisch eine Arbeitstemperatur von 60 bis 150°C. In der Praxis hat es sich jedoch gezeigt, dass

30

eine kontinuierliche Abgaberate des Wirkstoffes über eine Zeitdauer von bis zu 60 Tagen in biologisch wirksamer Menge nur mit einer für die Anwendung unpraktikabel großen Oberfläche oder mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 150°C zu realisieren ist. Zur Verdampfung des Wirkstoffes werden die polymeren Wirkstoffträger auf ein Heizgerät, wie es für Plättchen- und Gelverdampfer bereits bekannt ist, gelegt. Tests haben ergeben, dass im Bereich von 110 bis 100°C die Abgaberate des Wirkstoffes und damit die biologische Wirksamkeit stark abnimmt.

Alle bekannten Verdampfersysteme benötigen ein externes Heizgerät, um die notwendige Wärme zur Verdampfung des Wirkstoffes zu erzeugen. Ein solches Heizgerät verursacht zusätzliche Kosten und benötigt einen gewissen Platz am Ort der Anwendung. Außerdem lässt es Raum für Fehlbedienungen. Handelt es sich z.B. um ein regelbares Heizgerät, so kann eine falsche Temperatureinstellung zu einer Über- oder Underdosierung des Wirkstoffes führen. Handelt es sich nicht um ein regelbares Heizgerät, so müssen für die Verdampfung von Wirkstoffen mit unterschiedlicher Verdampfungstemperatur unterschiedliche Heizgeräte angeschafft werden.

Nachteilig an den bekannten Verdampfersystemen ist weiterhin der durch das Heizgerät bedingte geringe Wirkungsgrad. Der Wärmeübergang zwischen dem Heizgerät und dem Wirkstoffträger ist schlecht, da kein vollständiger Kontakt zwischen den Oberflächen von Wirkstoffträger und Heizplatte erreicht wird und sich eine isolierende Luftschicht zwischen Teilen des Wirkstoffträgers und dem Heizgerät bilden kann. Dies führt dazu, dass es lange dauert, bis der Wirkstoffträger so stark erwärmt ist, dass der Wirkstoff verdampft. Es werden hohe Temperaturen des Heizgerätes benötigt, um den Wirkstoff in einer Menge zu verdampfen, die z.B. für die effektive Bekämpfung von Insekten notwendig ist. Diese hohen Temperaturen liegen auch am Gehäuse an, so dass Verbrennungsgefahr für den Anwender besteht. Bei hohen Temperaturen besteht auch die Gefahr, dass andere Teile der Wirkstoffformulierung als der Wirkstoff selber verdampfen und zu einer unnötigen Umweltbelastung beitragen.

Der schlechte Wärmeübergang führt weiterhin zu einer unvollständigen Austreibung des Wirkstoffs aus dem Wirkstoffträger. Bei polymeren Wirkstoffträgern, die auf einer Heizplatte ausgeheizt wurden, wurde ein Verbleib von bis zu 20 % an Wirkstoff im Wirkstoffträger gemessen.

5

Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Polymere und eventuell auftretenden Verformungen der Wirkstoffträger ist keine exakte Temperaturkontrolle möglich, so dass es zu ungleichmäßigem Wirkstoffaustritt kommen kann.

10

Die bekannten Systeme haben den weiteren Nachteil, dass insbesondere die nicht beheizten Flächen des Heizgeräts zum Teil so kühl sind, dass der freigesetzte Wirkstoff gleich wieder an ihnen kondensiert.

15

Aufgabe der Erfindung war es eine Vorrichtung zur Verdampfung von Wirkstoffen zu finden, die ohne ein externes Heizgerät auskommt und dadurch nicht die mit einem externen Heizgerät verbundenen Nachteile aufweist.

20

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe besteht in einem Wirkstoffchip, enthaltend einen bei Raumtemperatur gebundenen Wirkstoff, wobei sich zumindestens teilweise im Inneren des Chips mindestens ein Heizelement befindet und das Heizelement einen elektrischen Widerstand und elektrische Kontakte aufweist. Das Heizelement ist durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an die elektrischen Kontakte aufheizbar und der Wirkstoff verdampfbar.

25

Die Temperaturkontrolle bei vorgegebenem Heizelement erfolgt über die angelegte Spannung U in Verbindung mit dem Widerstand R des Heizelements. Da die gesamte Heizleistung P des Heizelements in die Erwärmung des Wirkstoffchips umgesetzt wird, ist eine genaue Kontrolle des Wirkstoffaustritts möglich. Die Menge des austretenden Wirkstoffs steigt mit der Temperatur des Heizelements. Die lokale

30

Verteilung des Wirkstoffaustritts hängt von der Wärmeleitfähigkeit des Wirkstoffchips und der Geometrie von Heizelement und Chip ab.

Das Heizelement kann aus einem leitfähigen, maschinell verarbeitbarem Material wie Keramik, Heizleiter (Heizdraht), bedampfte Folie oder leitfähigem Kunststoff bestehen.

5

Das Heizelement kann auch aus einem Heizwiderstand oder einem z.B. aus der einer Publikation der Siemens Matsushita Components GmbH u. Co KG (Best. Nr. bei Siemens: B 425-P2562 oder im Internet unter www.siemens.com/pr/index.htm, S. 19 bis 40) bekannten Widerstand mit einem positiven Temperatur-Koeffizient (PTC oder auch Kaltleiter genannt) bestehen. Ein PTC besteht beispielsweise aus einer Mischung von Bariumcarbonat, Titanoxid und weiteren Materialien.

10

Der elektrische Widerstand des Heizelements liegt vorzugsweise zwischen 10 k Ω und 100 k Ω bei 230 V Versorgungsspannung und zwischen 2 k Ω und 30 k Ω bei 110 V Versorgungsspannung. Der elektrische Widerstand $R = \rho \cdot l / A$ wird einerseits durch die Auswahl des Materials für das Heizelement (Spezifischer Widerstand ρ) bzw. der Menge an elektrisch leitfähigem Material im dem Grundmaterial wie Keramik oder Kunststoff, andererseits durch die Materialstärke A und die Länge l des Heizelements bestimmt. Die Heizleistung P des Heizelements liegt vorzugsweise zwischen 0,1 W und 5 W und ist abhängig von der Betriebsspannung U nach $P = U^2 / R$. Mit einer Heizleistung von 0,1 W bis 5 W können bevorzugt Temperaturen im Bereich von 60°C bis 140°C eingestellt werden.

15

20

Das Heizelement kann beliebige Formen, die je nach der gewünschten Wärmeverteilung und Oberfläche des Heizelements ausgewählt werden, annehmen.

25

In einer Ausführungsform hat das Heizelement die Form eines Mäanders mit mindestens einem Bogen, wobei sich die beiden elektrischen Kontakte an den beiden Enden des Mäanders befinden.

30

Bevorzugt hat das Heizelement die Form von zwei Mäandern mit mindestens einem Bogen, wobei sich jeweils ein elektrischer Kontakt an jedem Ende der beiden Mäander befindet und die einander zugewandten elektrischen Kontakte der beiden Mäander elektrisch leitend miteinander verbunden werden können. Diese Ausführungsform hat den besonderen Vorteil, dass entweder beide Mäander getrennt kontaktiert werden können oder zusammen. Damit besteht die Möglichkeit die Heizleistung $P = U_1^2 / R_1 + U_2^2 / R_2$ auch bei unterschiedlichen Spannungen konstant zu halten.

Die Mäanderform des Heizelements gewährleistet eine gleichmäßige Wärmeverteilung im Chip.

In anderen Ausführungsformen hat das Heizelement die Struktur eines Gitters oder von Waben. Gitter oder Waben gewährleisten ebenfalls eine gleichmäßige Wärmeverteilung im Chip. In einer speziellen Ausführungsform kann das Heizelement mit der Gitter- oder Wabenstruktur in zwei Streifen ausgeführt sein, die jeweils an einem Ende kontaktiert und an dem der Kontaktierung entgegengesetzten Ende elektrisch leitfähig miteinander verbunden sind.

Die elektrischen Kontakte bestehen bevorzugt aus Messingblech oder aus Kupfer.

Die geometrische Form des Wirkstoffchips mit integriertem Heizelement hängt von dem Anwendungsgebiet und vom Herstellungsverfahren ab.

Im einfachsten Fall bildet der Wirkstoffchip eine rechteckige Platte mit elektrischen Kontakten in Verlängerung der Platte an einer der Seiten. Enthält der Wirkstoffchip z.B. einen Wirkstoff zur Bekämpfung von Kakerlaken, so kann es notwendig sein den Wirkstoffchip in Bodennähe hinter Schränken anzubringen, so dass er flach und möglichst nah an Wand oder Boden aufliegt. In diesem Fall sind können die elektrischen Anschlüsse senkrecht zur Plattenfläche angeordnet sein.

Der Wirkstoffchip mit integriertem Heizelement in Form einer rechteckigen Platte weist vorzugsweise eine Länge im Bereich von 10 bis 100 mm, eine Breite im Bereich von 5 bis 100 mm und eine Dicke im Bereich von 3 bis 20 mm auf.

- 5 Es können auch mehrere Heizelemente in einen Wirkstoffchip integriert sein, so dass nacheinander verschiedene Bereiche des Wirkstoffchips, die jeweils einem Heizelement zugeordnet sind, ausgeheizt werden können.

- 10 In einer anderen Ausführungsform ist das Heizelement nicht in einen flächigen Chip eingebettet, sondern das Heizelement wird seiner Länge nach von dem den Wirkstoff enthaltenden Chipteil umschlossen, so dass sich die Form des Heizelements auf die äußere Form des Wirkstoffchips abbildet.

- 15 Über geeignet geformte elektrischen Kontakte kann das Heizelement direkt an eine Stromversorgung angeschlossen werden. Es kann aber auch durch einen geeigneten Adapter bestehend aus einem Halter und dem Netzanschluss an eine Stromversorgung angeschlossen werden. Ein und derselbe Adapter kann für Wirkstoffchips mit unterschiedlichen Wirkstoffen und damit unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen eingesetzt werden. Er kann noch weitere Aufgaben haben wie z.B. das Auffangen
20 von Spannungsschwankungen oder die Bereitstellung von Zusatzfunktionen.

- Der Wirkstoff kann rein oder als Wirkstoffmischung in flüssiger, gelförmiger oder in fester Form vorliegen. Dabei ist der Wirkstoffchip mit einer für den Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung in flüssiger, gelförmiger oder fester Form undurchdringbaren
25 und in gasförmiger Form durchdringbaren Oberflächenschicht versehen. Sobald der Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung in Folge der Temperaturerhöhung durch das Heizgerät gasförmig wird, kann er die Oberflächenschicht durchdringen.

- Der flüssige oder gelförmige oder feste Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung liegt
30 in einem Gehäuse vor und das Heizelement ist in ihn eingebettet.

Alternativ kann der Wirkstoff auch an einen Wirkstoffträger gebunden sein, vorzugsweise ist dieser Wirkstoffträger ein Polymer. Besonders bevorzugt besteht der Wirkstoffchip in diesem Fall im wesentlichen aus dem Heizelement und dem diesen umgebenden Wirkstoffträger mit Wirkstoff.

5

Der Wirkstoffträger einer bevorzugten Ausführungsform besteht aus Mischungen, die wenigstens einen Wirkstoff und wenigstens ein Polymer mit einem Kristallitschmelzbereich zwischen 100 und 300°C, vorzugsweise zwischen 150 und 250°C, besonders bevorzugt zwischen 150 und 200°C, enthalten. Der Erweichungsbereich wird bei amorphen thermoplastischen Polymeren durch die Glasstemperatur und bei teilkristallinen Polymeren durch die Schmelztemperatur belegt. Außerdem können in den Mischungen als weitere Zusätze organische oder anorganische Hilfsstoffe wie Stabilisatoren oder Farbstoffe eingearbeitet sein.

10

Als Wirkstoffe können in allen Ausführungsformen der Wirkstoffträger insektizide Wirkstoffe wie Pyrethroide, acaricide Wirkstoffe, Duftstoffe oder ätherische Öle verwendet werden. Bevorzugt wird Transfluthrin als Wirkstoff verwendet. Transfluthrin entfaltet eine insektizide Wirkung gegen Mücken, Fliegen und Kakerlaken.

15

Als pyrethroide Wirkstoffe werden bevorzugt verwendet:

20

1) Naturpyrethrum,

1)

2) 3-Allyl-2-methyl-cyclopent-2-en-4-on-1-yl-d/l-cis/trans-chrysanthemat
(Allethrin / Pynamin®),

25

3) 3-Allyl-2-methyl-cyclopent-2-en-4-on-1-yl-d-cis/trans-chrysanthemat (Pynamin forte®),

4) d-3-Allyl-2-methyl-cyclopent-2-en-4-on-1-yl-d-trans-chrysanthemat
(Exrin®),

30

- 5) 3-Allyl-2-methyl-cyclopent-2-en-4-on-1-yl-d-trans-chrysanthemat (Bio-allethrin®),
- 5 6) N-(3,4,5,6-Tetrahydrophthalimido)-methyl-dl-cis/trans-chrysanthemat (Phthalthrin, Neopynamin®),
- 7) 5-Benzyl-3-furylmethyl-d-cis/trans-chrysanthemat (Resmethrin, Chrysron forte®),
- 10 8) 5-(2-Propargyl)-3-furylmethylchrysanthemat (Furamethrin®),
- 9) 3-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropanecarboxylat (Permethrin, Exmin®),
- 15 10) Phenoxybenzyl-d-cis/trans- chrysanthemat (Phenothrin, Sumithrin®),
- 11) -Cyanophenoxybenzylisopropyl-4-chlorphenylacetat (Fenvalerat, Sumicidin®),
- 20 12) (S)- -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R,cis)-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylat,
- 13) (R,S)- -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R,1S)-cis/trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat,
- 25 14) -Cyano-3-phenoxybenzyl-d-cis/trans-chrysanthemat,
- 15) 1-Ethynyl-2-methyl-2-pentenyl-cis/trans-chrysanthemat,
- 30

- 16) 1-Ethynyl-2-methyl-2-pentenyl-2,2-dimethyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-cyclopropan-1-carboxylat,
- 17) 1-Ethynyl-2-methyl-2-pentenyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat,
- 18) 1-Ethynyl-2-methyl-2-pentenyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carboxylat,
- 19) 2,3,5,6-Tetrafluorbenzyl-(+)-1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropanecarboxylat (Transfluthrin, Bayothrin®)

oder Mischungen dieser Wirkstoffe.

Besonders bevorzugt werden die Wirkstoffe 3-Allyl-2-methyl-cyclopent-2-en-4-on-1-yl-d-cis/trans-chrysanthemat (Pynamin forte®) und

2,3,5,6-Tetrafluorbenzyl-(+)-1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropanecarboxylat (Transfluthrin) verwendet.

Als acaricider Wirkstoff wird bevorzugt Benzylbenzoat verwendet.

Geeignete Duftstoffe sind natürliche Duftstoffe wie z.B. Moschus, Zibet, Ambra, Castereum und ähnliche Duftstoffe: Ajowaöl, Mandelöl, Ambrettesamen absol., Angelikawurzelöl, Anisöl, Basilikumöl, Lorbeeröl, Benzoinresinoid, Bergamottesenz, Birkenöl, Rosenholzöl, Pfriemenkraut absol., Cajeputöl, Canangaöl, Gapis-cumöl, Kümmelöl, cardamonöl, Möhrensamenöl, Cassiaöl, Zedernholzöl, Sellerie-samenöl, Zimtrindenöl, Zitronellöl, Muskattellersalbeiöl, Nelkenöl, Kognaköl, Kori-anderöl, Cubebenöl, Kampferöl, Dillöl, Estragonöl. Eukalyptusöl, Fenchelöl süß, Calbanumresinoid, Knoblauchöl. Geraniumöl, Ingweröl, Grapefruitöl, Hopfenöl, Hyacinthe absol., Jasmin absol., Wacholderbeerenöl, Labdanumresinoid, Lavandelöl, Lorbeerblätteröl, Zitronenöl, Lemonengrasöl, Liebstöckelöl, Macisöl, Mandarinenöl,

Misoma absol., Myrrhe absol., Senföl, Narcisse absol., Neroliöl, Muskatnussöl, Eichenmoos absol., Olibanumresinoid, Zwiebelöl, Opoponaxresinoid, Orangenöl, Orangenblütenöl, Iris konkret, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Perubalsam, Petitgrainöl, Fichtennadelöl, Rose absol., Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Salbeiöl, Kräuse-
5 minzöl, Styraxöl, Thymianöl, Tolubalsam, Tonkabohnen absol., Tuberoase absol., Terpentinöl, Vanilleschoten absol., Vetiveröl, Veilchenblätter absol., Ylang-Ylang-Öl und ähnliche Pflanzenöle usw.

Geeignet sind auch synthetische Duftstoffe wie Pinen, Limonen und ähnliche Kohlenwasserstoffe; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Linalool, Geraniol, Nerol, Citronellol,
10 Menthol, Borneol, Borneylmethoxycyclohexanol, Benzylalkohol, Anisalkohol, Zimtalkohol, β -Phenylethylalkohol, cis-3-Hexanol, Terpeneol und ähnliche Alkohole; Anethole, Moschusxylo, Isoeugenol, Methyleugenol und ähnliche Phenole; Amylzimtaldehyd, Anisaldehyd, n-Butyraldehyd, Cuminaldehyd, Cyclamenaldehyd,
15 Decylaldehyd, Isobutyraldehyd, Hexylaldehyd, Heptylaldehyd, n-Nonylaldehydnonadienol, Citral, Citronellal, Hydroxycitronellal, Benzaldehyd, Methylnonylacetalddehyd, Zimtaldehyd, Dodecanol, -Hexylzimtaldehyd, Undekanal, Heliotropin, Vanillin, Ethylvanillin und ähnliche Aldehyde, Methylamylketon, Methyl- β -naphthylketon, Methylnonylketon, Moschusketon, Diacetyl, Acetylpropionyl, Acetylbutyryl,
20 Carvon, Methon, Campher, Acetophenon, p-Methylacetophenon, Jonon, Methylionon und ähnliche Ketone; Amylbutyrolacton, Diphenyloxid, Methylphenylglycidat, Nonylacetone, Cumarin, Cineol, Ethylmethylphenylglycidat und ähnliche Lactone bzw. Oxide, Methylformiat, Isopropylformiat, Linalylformiat, Ethylacetat, Octylacetat, Methylacetat, Benzylacetat, Cinnamylacetat, Butylpropionat, Isoamylacetat,
25 Isopropylisobutyrat, Geranylisovalerat, Allylcapronat, Butylheptylat, Octylcaprylat, Methylheptincarboxylat, Methyloctincarboxylat, Isoamylcaprylat, Methylaurat, Ethylmyristat, Methylmyristat, Ethylbenzoat, Methylcarbonylphenylacetat, Isobutylphenylacetat, Methylcinnamat, Styracin, Methylsalicylat, Ethylanisat, Methylanthranilat, Ethylpyruvat, Ethyl- -butylbutyrat, Benzylpropionat, Butylacetat, Butylbutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Cedrylacetat, Citronellylacetat, Citronellylformiat, p-Cresylacetat, Ethylbutyrat, Ethylcaproat, Ethylcinnamat, Ethylphenyl-

acetat, Ethylenbrassylat, Geranylacetat, Geranylformiat, Isoamylsalicylat, Isoamylvalerat, Isobornylacetat, Linalylacetat, Methylantranilat, Methyldihydrojasmonat, Nonylacetat, β -Phenylethylacetat, Trichlormethylenphenylcarbinylacetat, Terpinylacetat, Vetiverylacetat und ähnliche Ester. Diese Duftstoffe können einzeln verwendet werden, oder mindestens zwei davon können im Gemisch miteinander verwendet werden. Neben dem Duftstoff kann die erfindungsgemäße Formulierung gegebenenfalls zusätzlich die in der Duftstoffindustrie üblichen Zusatzstoffe, wie Patchouliöl bzw. ähnliche flüchtigkeitshemmende Mittel, wie Eugenol bzw. ähnliche viskositätsregulierende Mittel enthalten.

Als polymere Materialien für den Wirkstoffträger werden bevorzugt amorphe und teilkristalline Polymere sowie Mischungen aus beiden verwendet, die sich thermoplastisch, d.h. als zähflüssige Schmelze verarbeiten lassen und deren Erweichungsbereich unterhalb des Siedepunktes der einzuarbeitenden Wirkstoffe unter Normaldruck liegt. Die Polymere werden für den entsprechenden Wirkstoff so gewählt, dass sich der Wirkstoff zumindest teilweise mit den Polymeren mischt.

Als geeignete amorphe Polymere werden bevorzugt verwendet:

PVC (WEICH), Polystyrol, Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Acrylnitril/Butadien/Styrol, Polymethylacrylat, amorphe Polycycloolefine, Celluloseester, aromatische Polycarbonate, amorphe aromatische Polyamide, Polyphenylenether, Poly(ether)-sulfone, Polyimide.

Als geeignet teilkristalline Polymere werden bevorzugt verwendet:

Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, PVC (HART), Polyamid, Polyetheramide, Polyesteramide, Polyoxymethylen, Poly-4-methylpenten-1, Polyethylen-terephthalat, Polybutylen-terephthalat, Polyimid, Polyether(ether)keton und Polyurethane.

Bevorzugte Mischungen sind beispielsweise: Blends aus Polycarbonaten mit Polybutyleniterephthalat, Blends aus Polyamid-6 und Styrol/Acrylnitril.

Besonders bevorzugt sind Polypropylen, amorphe aromatische Polyamide, aromatische Polycarbonate und aromatische Polyurethane und ®TPX -Typen, ®Desmopan 8410, ®Vestamid 1800, ®BAK 402-005.

Die Mischungen können mit Hilfe von Antioxidantien stabilisiert werden, indem man einen UV-Absorber als Additiv der Formulierung beimischt. Als UV-Absorber können alle bekannten UV-Absorber eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzt werden Phenolderivate, wie z.B. Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA), Bisphenolderivate, Arylamine, wie z.B. Phenyl-naphthylamin, Phenyl-β-naphthylamin, ein Kondensat aus Phenetidin und Aceton o.ä. oder Benzophenone.

Es können Farbstoffe, wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und anorganische Farbstoffe, wie z.B. Alizarin, Azo- und Metallphthalocyanin-Farbstoffe und Metallsalze, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Über die Wirkstoffkonzentration und -menge kann die Wirkdauer in einem Zeitraum von 1 bis 60 Nächten à 10 Stunden eingestellt werden.

Die Wirkstoffchips enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 20 Gew.-% Wirkstoff.

Es können Zusatzfunktionen entweder in den Chip oder in den Adapter integriert werden.

Der Wirkstoffchip kann zusätzlich mit einer Betriebsanzeige ausgestattet sein. Diese kann in einer LED, bevorzugt einer bipolaren LED bestehen und z.B. mit dem Heizelement in Reihe geschaltet werden.

- 5 Zwischen die Stromversorgung und die Kontakte des Wirkstoffchips kann ein an sich bekannter Timer-Chip eingesetzt werden. Zusätzlich zu den vorhandenen Kontakten wird dann in den Wirkstoffchip oder in den Adapter ein Widerstand integriert. Dieser Widerstand soll bevorzugt asymmetrisch angeordnet sein, so dass der Wirkstoffchip nur in einer von zwei möglichen Einbaupositionen an der Stromversorgung bzw. dem
10 Timer-Chip kontaktiert ist. Der eingebaute Widerstand wird durch die am Timer-Chip eingestellte Timerfunktion so angesteuert, dass nach Ende einer vorausgewählten Zeit der Stromkontakt abbricht. Der Benutzer hat durch einfaches Drehen des Chips die Möglichkeit, zwischen zwei Betriebsarten (mit Timer/ohne Timer) zu wählen. Alternativ wäre auch die Wahl zwischen zwei verschiedenen Timerzeiten
15 denkbar.

- Zur Stabilisierung der Temperatur bei Schwankungen der Umgebungstemperatur kann ein Widerstand mit einem positiven Temperatur-Koeffizient in das Gerät eingebaut werden. Sinkt die Umgebungstemperatur und damit die Temperatur im Chip ab,
20 so verringert sich die an dem PTC anliegende Temperatur. Durch die Verringerung der Temperatur im PTC verringert sich auch der Widerstand des PTC und der PTC heizt zum Ausgleich.

- Zur Herstellung eines Wirkstoffchips bei dem der Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung in flüssiger, gelförmiger oder fester Form vorliegt wird ein Heizelement an
25 ein Endlosmetallband angespritzt. Anschließend werden die einzelnen Heizelemente aus dem Endlosmetallband ausgestanzt, die Kontakte getrennt und die Heizelemente in ein Gehäuse eingelegt. Der Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung wird zu dem Heizelement in das Gehäuse gegeben, sofern das Gehäuse den Wirkstoff oder die
30 Wirkstoffmischung noch nicht enthält und das Gehäuse wird geschlossen.

5 Ähnlich kann ein Wirkstoffchip mit einem Heizelement bestehend aus zwei Streifen hergestellt werden. Jeder Streifen wird an zwei Endlosmetallbänder angespritzt. Das eine Endlosmetallband wird zwischen je zwei Streifen durchtrennt, das andere Endlosmetallband zwischen jedem Streifen. Die auf diese Weise hergestellten Heizelemente werden in ein Gehäuse, das den Wirkstoffträger enthält, eingelegt. Zur Integration einer Betriebsanzeige kann auch das erste Metallband zwischen jedem Streifen durchtrennt werden. Zwischen je zwei Streifen wird dann eine LED eingelötet.

10 Zur Herstellung eines Wirkstoffchips, bei dem der Wirkstoff an einen Wirkstoffträger gebunden ist, wird ein Heizelement an mindestens ein Endlosmetallband angespritzt. Anschließend wird der Wirkstoffträger mit dem Wirkstoff um das Heizelement am Endlosmetallband gespritzt und dann die einzelnen Wirkstoffchips aus dem Band von Wirkstoffträgern am Endlosmetallband ausgestanzt.

15 Zur Herstellung einer Wirkstoffchips, bei dem der Wirkstoff an einen Wirkstoffträger gebunden ist und der Wirkstoffträger ein Polymer und das Heizelement ein leitfähiger Kunststoff ist, kann das Heizelement zusammen mit dem Wirkstoffträger extrudiert werden, in der Form, dass z.B. ein Kunststoffdraht hergestellt wird, dessen Kern das Heizelement bildet und dessen Mantel der Wirkstoffträger bildet. Dieser
20 Kunststoffdraht kann jede beliebige Form z.B. eine Mäanderform annehmen.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein Heizelement aus Streifen mit Gitter- oder Wabenstruktur an mindestens ein Endlosmetallband angespritzt. Anschließend werden die einzelnen Heizelemente aus dem Endlosmetallband ausgestanzt und
25 eventuell die Kontakte getrennt und der Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung wird in die Waben- oder Gitterstruktur des Heizelements eingerakelt und zwar in flüssiger, wachsartiger oder thermoplastischer Form. Zum Einrakeln wird der Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung in die Zwischenräume der Gitter- oder Wabenstruktur verteilt. Danach wird das Heizelement in das Gehäuse eingelegt.

Der große Vorteil des erfindungsgemäßen Wirkstoffchips ist, dass anders als bei allen bekannten Systemen kein externes Heizgerät notwendig ist. Die jeweils für den bestimmten Wirkstoff spezifische Arbeitstemperatur wird im Wirkstoffchip mit integriertem Heizgerät selber erzeugt. Eine Über- oder Unterdosierung durch den Anwender durch die Verwendung einer falschen Heizleistung ist ausgeschlossen. Die Anwendung wird damit einfacher, billiger und gefahrloser.

Der erfindungsgemäße Wirkstoffchip weist vorteilhaft einen hohen Wirkungsgrad bei der Verdampfung des Wirkstoffs auf, da die Wärme durch den Widerstandsheizer im Inneren des Wirkstoffträgers erzeugt und ohne Verluste für die Verdampfung des Wirkstoffs genutzt wird. Die Heizenergie wird also effizient genutzt. Das bedeutet auch, dass die Heiztemperaturen für Wirkstoffe mit niedrigen Verdampfungstemperaturen sehr niedrig bei unter 90°C liegen können ohne Einbußen in der Ausnutzung des Wirkstoffs im Vergleich zu konventionellen Systemen, bei denen eine vergleichbare Wirkstoffmenge erst bei Heiztemperaturen über 100°C freigesetzt wird. Mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoffchip ist die Gefahr von Verbrennung des Anwenders beim Umgang mit der Vorrichtung reduziert und die Verdampfung von anderen Bestandteilen der Wirkstoffformulierung als der Wirkstoff selber kann auch auf Null reduziert werden. Der freigesetzte Wirkstoff wird besser ausgenutzt, da keine Kondensation am Heizgerät stattfindet.

Die niedrige Arbeitstemperatur ermöglicht gleichzeitig den Einsatz von temperaturlabilen Wirkstoffen, die bei Temperaturen von über 100 bis 120°C nicht mehr eingesetzt werden können. Genauso können wegen der niedrigeren Arbeitstemperatur niedrigschmelzende Kunststoffe wie Polypropylen und Polyethylen eingesetzt werden.

Durch die im wesentlichen vollständige Austreibung des Wirkstoffs bleibt kein Rückstand in dem Wirkstoffträger, was die Entsorgung erleichtert, insbesondere, wenn zusätzlich biologisch abbaubare Polymere verwendet werden.

Die Abgabe des Wirkstoffs kann kontrolliert erfolgen da die Oberfläche und die Temperaturverteilung genau definiert und kontrolliert werden können, im Gegensatz zu den Systemen mit den Heizgeräten.

- 5 Der erfindungsgemäße Wirkstoffchip ist flexibel in der Anwendung, da beliebige Formen verwendet werden können und keine Festlegung des benötigten Platz durch ein Heizgerät besteht. Sollte ein Adapter verwendet werden, so kann dieser für verschiedene Wirkstoffchips mit integriertem Heizelement mit unterschiedlichen Wirkstoffen verwendet werden.

10

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann zur Bekämpfung von Insekten wie Mücke, Fliegen oder Kakerlaken verwendet werden. Es kann auch für die Verdampfung von Duftstoffen oder ätherischen Ölen z.B. in Bädern oder Toilettenräumen verwendet werden.

Zeichnungen und Beispiele

Fig. 1 Perspektivische Ansicht eines Kunststoff-Plättchens mit integriertem Heizelement.

5

Fig. 2 Schematische Darstellung von möglichen Formgebungen für das Heizelement.

- a. Mäanderform mit einem Mäander und zwei Kontakten.
- b. Mäanderform mit zwei Mäandern und je zwei Kontakten.
- 10 c. Mäanderform mit zwei Mäandern, die elektrisch leitend verbunden sind.
- d. Mäanderform mit zwei Mäandern, die getrennt kontaktiert werden.
- e. Gitterform in zwei Streifen mit LED.

15 Fig. 3 Die Fig. 3a bis 3g zeigen die Schritte eines Herstellungsverfahrens zur Herstellung eines Wirkstoffchips mit integriertem Heizelement in Gitterform und Leuchtdiode.

Fig. 4 Anteile der abgedampften Stoffe im Mittelwert über 45 Zyklen

20

Fig. 1 zeigt eine perspektivische Ansicht eines Wirkstoffchips 1 mit integriertem Heizelement 2. Das Heizelement 2 hat die elektrischen Kontakte 3 und 4.

Fig. 2a zeigt ein Heizelement 2 in Form eines Mäanders mit sieben Bögen 21 und den beiden Kontakten 3, 4 in Draufsicht und in Seitenansicht 2'.

25

Fig. 2b zeigt ein Heizelement 22 in Form von zwei Mäandern mit je drei Bögen 21 und den elektrischen Kontakten 3,3',4',4.

30

Fig. 2c zeigt ein Heizelement 22 in Form von zwei Mäandern mit je drei Bögen 21 und den elektrischen Kontakten 3,3',4',4 in Draufsicht und in Seitenansicht 22'. Die

Kontakte 3' und 4' sind elektrisch leitfähig miteinander verbunden. Wird zwischen den Kontakten 3 und 4 eine Spannung von 230 V angelegt und beträgt der Widerstand eines jeden Mäanders 20 k Ω so ergibt sich nach $P=U^2/R=(230\text{ V})^2/(20\text{ k}\Omega + 20\text{ k}\Omega)$ etwa $P=1,32\text{ W}$ an Heizleistung.

5

Fig. 2d zeigt ein Heizelement 22 in Form von zwei Mäandern mit je drei Bögen 21 und den elektrischen Kontakten 3,3',4',4 in Draufsicht und in Seitenansicht 22'. Wird zwischen den Kontakten 3 und 3' bzw. 4' und 4 je eine Spannung von 110 V angelegt und beträgt der Widerstand eines jeden Mäanders 20 k Ω so ergibt sich nach

10

$P=U^2/R=(110\text{ V})^2/(20\text{ k}\Omega) + (110\text{ V})^2/(20\text{ k}\Omega)$ etwa $P=1,32\text{ W}$ an Heizleistung.

Fig. 2e zeigt ein Heizelement 23 in Form eines Gitters mit zwei Streifen 11,12. An den zwei korrespondierenden Enden der Streifen 11,12 befinden sich die Kontakte 3, 4. Die gegenüberliegenden Enden 13 und 14 sind über eine Leuchtdiode 15 elektrisch

15

leitend verbunden.

Die Schritte eines Herstellungsverfahrens zur Herstellung eines Wirkstoffchips mit integriertem Heizelement und Leuchtdiode gemäß Fig. 2e sind in den Fig. 3a bis 3g dargestellt.

20

Zwei gelochte Messingbänder 31, 32 laufen durch eine Spritzmaschine und streifenförmige Heizelemente 23 aus leitfähigem Kunststoff in Form eines Gitters werden mit ihren Enden 13,14 an die Messingbänder angespritzt (Fig. 3a). Das Messingband 31 wird zwischen den Enden 13,14 durchtrennt (Fig. 3b). Zwischen die beiden freien

25

Enden 13,14 wird eine LED 15 gelötet (Fig. 3c). Dann wird das Messingband 32 zwischen den Kontakten 3,4 getrennt und man erhält getrennte Heizelemente 23 (Fig. 3d). Im Anschluss wird jedes Heizelement 23 in ein Gehäuseunterteil 33 eingelegt (Fig. 3e) und der Wirkstoff 34 in das Gehäuse eingebracht (Fig. 3f). Zuletzt wird das Gehäuseoberteil 35 montiert (Fig. 3g).

Beispiele

Beispiel 1:

Zusammensetzung und Anwendung eines Wirkstoffchips mit integriertem Heizgerät

In ein Kunststoffplättchen gemäß Fig. 1 aus Polypropylen-Material und von 70 mm Länge, 30 mm Breite und 5 mm Dicke wurde ein Heizelement 2 mit einem Querschnitt von 1 mm und einer Länge von 67 mm und einem elektrischen Widerstand von ca. 15 Ω eingegossen. Das Heizelement hatte die Form eines Mäanders. Das Kunststoffmaterial, aus dem das Kunststoffplättchen bestand, enthielt zwischen 8,1 % und 8,4 %, insgesamt ca. 720 mg, des Wirkstoffs Transfluthrin.

Über die elektrischen Kontakte 3 und 4 wurde das Kunststoffplättchen über einen Adapter mit Netzgerät an die Steckdose (230V) angeschlossen. Die Spannung am elektrischen Widerstand des Wirkstoffchips betrug 230 V. Innerhalb von wenigen Minuten heizte sich der Draht in dem Kunststoffplättchen auf 65 bis 70°C auf und der Wirkstoff Transfluthrin begann in einer biologisch wirksamen Menge zu verdampfen. Über eine Zeitdauer von 8 Stunden wurde die Arbeitstemperatur im Bereich von 65 bis 90°C gehalten. Nach 45 dieser 8 Stunden-Zyklen konnte im Wirkstoffchip noch ein Anteil von ca. 70 % der ursprünglichen Wirkstoffmenge nachgewiesen werden. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zyklen wurde eine Pause von 16 Stunden gemacht. Die Raumtemperatur betrug während des Versuchs 21 bis 25°C.

Beispiel 2:

Vergleich der Arbeitstemperaturen von verschiedenen Verdampfersystemen

Die Eigenschaften eines Wirkstoffchips mit integriertem Heizelement gemäß Beispiel 1 ist mit den Eigenschaften von drei anderen Verdampfersystemen, die auch

Langzeitsysteme sind, d.h. einen Wirkstoffvorrat für mehrere Tage haben, verglichen worden.

5 Als erstes Vergleichssystem wurde ein Gelverdampfer gewählt. 1, 6 g der Formulierung des Gelverdampfers hatten folgende Zusammensetzung:

37,5 %	reines Transfluthrin ®	=	600,0	mg
4,5 %	Aerosil 200 ®	=	72,0	mg
0,03 %	Farbstoff Sudan Blau 670 ®	=	0,48	mg
10 2,0 %	Parfümöl Baygona 226863 ®	=	32,0	mg
55,97 %	Diphyl THT®	=	895,52	mg
		=	<u>1600,00</u>	<u>mg</u>

15 Die Verdampfung erfolgte durch ein entsprechendes Heizgerät bei einer Temperatur von 100 bis 110°C.

Als zweites Vergleichssystem wurde ein Flüssigverdampfer gewählt. 35 g der Formulierung des Flüssigverdampfers hatten folgende Zusammensetzung:

20 0,88 %	Transfluthrin ;	=	0,308	g
67,12 %	Isopar M;	=	23,492	g
30,0 %	Isopar V	=	10,5	g
1,0 %	Butylhydroxytoluol	=	0,35	g
1,0 %	Parfuemoel Deodorins B.Y.R. N 3	=	0,35	g
25		=	<u>35,0</u>	<u>g</u>

Die Verdampfung erfolgte durch ein entsprechendes Heizgerät bei einer Temperatur von 125 bis 135°C.

Als drittes Vergleichssystem wurde ein polymerer Wirkstoffträger mit externem Heizgerät gewählt. Es wurde dasselbe Kunststoffmaterial und dieselbe Wirkstoffmenge wie in Beispiel 1 verwendet.

- 5 Die Verdampfung erfolgte durch ein entsprechendes Heizgerät bei Temperaturen von 100°C und 150°C.

Alle Versuche wurden bei einer Raumtemperatur von 21 bis 25°C durchgeführt.

- 10 In Tab. 1 sind die für die verschiedenen Verdampfersysteme gemessenen Arbeitstemperaturen aufgeführt. Die Arbeitstemperatur ist diejenige Temperatur bei der eine ausreichende biologische Wirkung auftritt. Der in Tab. 1 dargestellte Vergleich zeigt, dass die Arbeitstemperatur des Wirkstoffchips mit integriertem Heizelement mit 65 bis 90°C deutlich unter der Arbeitstemperatur der bekannten Verdampfersysteme
- 15 liegt. Der polymere Wirkstoffträger, der dieselbe Zusammensetzung hat wie der erfindungsgemäße Wirkstoffchip gemäß Beispiel 1 und nur abweichend zu dem erfindungsgemäßen Wirkstoffchip kein integriertes Heizgerät hat, sondern ein externes Heizgerät, zeigte eine Arbeitstemperatur im Bereich von 140°C bis 150°C. Bei
- 20 Temperaturen im Bereich von 110°C und 100°C nahm die biologische Wirkung merklich ab. Der Plättchenverdampfer wurde in seiner kommerziell erhältlichen Form (PV 3 Heizer, Fa. DBK) verwendet.

Tab. 1: Arbeitstemperatur verschiedener Verdampfersysteme im Vergleich

System	Temperaturbereich
Plättchenverdampfer	140-150°C
Flüssigverdampfer	125-135°C
Gelverdampfer	100-110°C
Wirkstoffchip	65-90°C
Polymerer Wirkstoffträger	140-150°C

Beispiel 3:**Vergleich der Abdampfzeiten von verschiedenen Verdampfersystemen**

- 5 Es wurde ein Langzeittest der Abdampfzeit von Wirkstoff im Vergleich von Wirkstoffchip mit dem Gelverdampfer und dem Flüssigverdampfer durchgeführt.

Die Zyklendauer betrug 8 Stunden mit 16 Stunden Unterbrechung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zyklen.

10

Die Arbeitstemperatur der Systeme wurde gemäß Tab. 1 so gewählt, dass eine vergleichbare biologische Wirkung erzielt werden konnte.

15

Die Ergebnisse des Vergleichs der Abdampfzeiten über 45 Zyklen sind in den Tabellen 2 bis 5 dargestellt. Tab. 2 gibt die Abgaberraten der Gesamtformulierungen und Tab. 3 die Mittelwerte dieser Abgaberraten wieder. Tab. 4 gibt an wieviel Wirkstoff in den einzelnen Zyklen abgegeben wurde und Tab. 5 den Mittelwert der Abgaberraten des Wirkstoffs.

20

Der Gewichtsverlust an der Gesamtformulierung der einzelnen Systeme setzt sich zusammen aus abgedampftem Wirkstoff und Abdampfung von zusätzlichen Bestandteilen der Formulierung. Die abgedampfte Menge an der Gesamtformulierung liegt beim Gelverdampfer und beim Flüssigverdampfer deutlich höher als beim Wirkstoffchip (Tab. 2). Ein Vergleich der Menge an abgedampftem Wirkstoff zeigt, dass die abgedampfte Wirkstoffmenge beim Wirkstoffchip, der abgedampften Wirkstoffmenge beim Gelverdampfer und beim Flüssigverdampfer bis auf 1 bis 2 mg/Zyklus entspricht (Tab. 4). Dies bestätigt, dass die gewählten Arbeitstemperaturen zu vergleichbaren biologischen Wirkungen bedingt durch eine vergleichbare abgedampfte Wirkstoffmenge, führen. Betrachtet man jedoch den Anteil von Wirkstoff an der gesamten abgedampften Menge, so zeigt sich, dass dieser Anteil beim Wirk-

30

stoffchip ab dem 4. Zyklus bei 100 % liegt, für den Gelverdampfer zwischen 25 % und 35 % und für den Flüssigverdampfer bei unter 1 %. Aus Tab. 6 geht hervor wieviel Wirkstoff im Verhältnis zur insgesamt abgedampften Menge verdampft wurde. Dies waren beim Wirkstoffchip über alle 45 Zyklen im Mittel 91 %, beim
5 Gelverdampfer 27 % und beim Flüssigverdampfer 0,75 %. In den Anfangszyklen (1. bis 7. Zyklus) ist der Wirkstoffanteil bei allen drei Systemen geringer als in den letzten Zyklen (40. bis 45. Zyklus). In Fig. 4 wird veranschaulicht wie sich die gesamte abgedampfte Stoffmenge für die drei getesteten Systeme aus Wirkstoffanteilen und übrigen Anteilen zusammensetzt.

10

Das gute Verhältnis von Wirkstoff zur gesamten abgedampften Menge beim Wirkstoffchip ist auf die Formulierung verbunden mit der niedrigen Arbeitstemperatur, die durch das integrierte Heizgerät möglich wird, zurückzuführen. Die Verdampfungstemperatur für das Polypropylen-Material in das der Wirkstoff eingebettet ist
15 liegt deutlich über 100°C, während für die Verdampfung einer ausreichenden Menge an Wirkstoff eine Arbeitstemperatur von unter 100°C ausreicht. In allen Vergleichssystemen liegt die Temperatur, die für die Verdampfung einer ausreichenden Menge an Wirkstoff notwendig ist, auch bei über 100°C, so dass automatisch mit dem Wirkstoff große Anteile des übrigen Materials verdampft werden.

20

Der fast 100%ige Wirkstoffanteil an der gesamten abgedampften Menge beim Wirkstoffchip hat den Vorteil der geringeren Belastung der Umwelt bei vergleichbarer biologischer Wirksamkeit im Verhältnis zu den bekannten Verdampfersystemen. Die im Vergleich geringere Belastung der Umwelt mit dem Wirkstoffchip manifestiert
25 sich auch durch die gleichmäßige, niedrige Abdampftrate.

Die Abdampftrate über die gesamte Versuchszeit für den Wirkstoffchip hat eine absolute Schwankungsbreite, die deutlich unter der Schwankungsbreite für den Gelverdampfer und den Flüssigverdampfer liegt (Tab. 3). Die absolute Schwankungsbreite der Abdampftrate an Wirkstoff über die gesamte Versuchszeit ist in allen drei
30

untersuchten Fällen vergleichbar und liegt zwischen 0,6 mg/Zyklus (Flüssigverdampfer) und 0,9 mg/Zyklus (Gelverdampfer) (Tab. 4).

Tab. 2: Abgaberate der Gesamtformulierung

5

	Wirkstoffchip Gewichts- verlust	Gelverdampfer Gewichts- verlust	Flüssigverdampfer Gewichts- verlust
Zyklus	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]
1	17,6	37	1010
2	11,2	38	890
3	11,3	33	887
4	7,5	33	885
5	6,8	26	880
6	5,4	26	870
7	2,8	26	860
8	6,7	26	850
9	4,3	26	850
10	5,7	26	840
11	5,7	26	840
12	5,3	22	840
13	4,8	22	830
14	6,2	22	820
15	5,0	22	820
16	3,6	22	820
17	2,6	22	820
18	3,0	19	820
19	4,3	19	820
20	4,1	18	800
21	3,8	18	800
22	4,2	16	800

	Wirkstoffchip Gewichts- verlust	Gelverdampfer Gewichts- verlust	Flüssigverdampfer Gewichts- verlust
Zyklus	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]
23	3,5	16	790
24	3,2	16	790
25	3,2	16	790
26	3,1	16	780
27	3,0	16	770
28	3,5	17	770
29	4,5	17	770
30	4,3	11	770
31	3,6	11	770
32	3,4	10	770
33	2,4	10	770
34	3,4	10	770
35	4,3	10	780
36	1,9	10	760
37	1,8	10	760
38	1,8	10	760
39	2,5	10	770
40	2,7	9	775
41	2,8	9	760
42	3,0	7	760
45	3,0	6	680

Tab. 3: Mittelwerte der Abgaberate der Gesamtformulierung

System	Mittelwert [mg]/Zyklus	Standardabweichung +/- [mg]/Zyklus
Wirkstoffchip	4,6	1,45
Gelverdampfer	18,4	4,1
Flüssigverdampfer	809	28

5 Tab. 4: Abgaberate des Wirkstoffs

	Wirkstoffchip	Gelverdampfer	Flüssigverdampfer
	Gewichts- verlust	Gewichts- verlust	Gewichts- Verlust
Zyklus	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]
1	7,1	9,3	6,8
2	7,2	9,5	7
3	7,3	7,6	7,5
4	7,5	7,6	6,5
5	6,8	6,8	7,9
6	5,4	6,6	7,2
7	2,8	6,7	5,5
8	6,7	6,7	7,6
9	4,3	6,8	6,5
10	5,7	6,9	7,6
11	5,7	7,1	7,5
12	5,3	5,9	5,3
13	4,8	5,5	7,4
14	6,2	5,7	4,8
15	5	5,8	6,5

	Wirkstoffchip	Gelverdampfer	Flüssigverdampfer
	Gewichts- verlust	Gewichts- verlust	Gewichts- Verlust
Zyklus	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]
16	3,6	5,9	6,4
17	2,6	6	6,3
18	3	4,7	7,1
19	4,3	4,5	6,5
20	4,1	4,4	7,2
21	3,8	4,3	7
22	4,2	4,1	7
23	3,5	4,2	7,1
24	3,2	4,3	7,1
25	3,2	4,4	7
26	3,1	4,1	7,1
27	3	4,2	6,9
28	3,5	4,4	6,2
29	4,5	4,3	6,1
30	4,3	3,9	5,8
31	3,6	3,8	5,6
32	3,4	3,3	5,2
33	2,4	3,2	5,1
34	3,4	3,2	5
35	4,3	3,1	4,5
36	1,9	3	4,4
37	1,8	3,3	4,3
38	1,8	3,1	4,2
39	2,5	3	4,1
40	2,7	2,7	4
41	2,8	2,5	3,9

	Wirkstoffchip	Gelverdampfer	Flüssigverdampfer
	Gewichts- verlust	Gewichts- verlust	Gewichts- Verlust
Zyklus	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]	[mg/Zyklus]
42	3	2,4	3,8
45	3	2,3	3,8

Tab. 5: Mittelwerte der Abgaberate des Wirkstoffs

	Mittelwert	Standardabweichung
	[mg]/Zyklus	+/- [mg]/Zyklus
Wirkstoffchip	4,2	0,8
Gelverdampfer	4,9	0,9
Flüssigverdampfer	6,1	0,6

5

**Tab. 6: Anteil des Wirkstoffes an der Gesamtmenge der verdampfenden Stoffe
(Mittelwert über 45 Zyklen) in [%]**

	Ø über 45 Zyklen	Anfangszyklen (1-7)	Endzyklen (40-45)
Wirkstoffchip	91	86	100
Gelverdampfer	27	25	70
Flüssigverdampfer	0,75	0,5	3,0

10

Beispiel 4:**Vergleich der für eine vergleichbare biologische Wirkung notwendigen Wirkstoffmengen von verschiedenen Verdampfersystemen**

- 5 Ein Vorteil des Wirkstoffchips zeigt sich darin, dass eine gleiche abgedampfte Wirkstoffmenge wie beim Gelverdampfer und beim Flüssigverdampfer eine bessere biologische Wirkung hat. Dies liegt daran, dass beim Gelverdampfer und beim Flüssigverdampfer ein Teil des abgedampften Wirkstoffs durch Kondensation an kühlen Stellen des Heizgeräts direkt wieder verloren geht, während der abgedampfte Wirkstoff beim Wirkstoffchip fast vollständig ausgenutzt wird. Tab. 7 gibt an wieviel
- 10 Wirkstoff mit dem Wirkstoffchip, dem Gelverdampfer und dem Flüssigverdampfer jeweils verdampft werden muss, damit eine vergleichbare biologische Wirkung eintritt. Eine Reduktion der benötigten abgedampften Wirkstoffmenge wirkt sich positiv auf die Verringerung der Umweltbelastung, die Langlebigkeit und die Temperatur aus.
- 15

Tab. 7: Wirkstoffmenge, die gleiche biologische Wirkung ergibt

Menge pro Zyklus [mg/ 8 h]		
Wirkstoffchip	Gelverdampfer	Flüssigverdampfer
4,2	4,9	6,1

20

Menge pro Stunde(Index) [mg/ h]		
Wirkstoffchip	Gelverdampfer	Flüssigverdampfer
0,5 (100)	0,6 (120)	0,8 (160)

Beispiel 5:**Die biologische Wirkung der Wirkstoffchips**

Die biologische Wirkung von Wirkstoffchips mit integriertem Heizelement auf Mücken der Art *Aedes Aegypti*, sensibel wurde in Beispiel 5 nachgewiesen.

Der Versuch wurde in einem Raum von 36 m³ Größe, mit einem offenstehenden Fenster bei einer Temperatur von 20 bis 28°C und einer Rel. Raumfeuchte von 17 bis 34 % durchgeführt. Die Arbeitstemperatur betrug 65 bis 90°C. Es wurden Wirkstoffchips gemäß Beispiel 1 verwendet.

Tab. 8: Biologische Wirkung des Wirkstoffchips

Betriebsdauer/ Prüfung nach Tagen (Stunden)	Mückenansatz nach Stunden	Formulierung Beispiel 1 Knockdown Wirkung n. Min. bzw. % tot nach h			
		50%	100%	9h	24h
1. Tag	0	46'	55'	100	100
	1	16'	32	100	100
	2	9'	28'	100	100
	3	11'	23'	100	100
	4	13'	19'	100	100
	5	12'	23'	100	100
8 Stunden	6	23'	43'	100	100
	7	33'	1h00'	100	100
	8	26'	>8h	88	100

Betriebsdauer/ Prüfung nach Tagen (Stunden)	Mückenansatz nach Stunden	Formulierung Beispiel I Knockdown Wirkung n. Min. bzw. % tot nach h			
2 Tage	0	44'	1h14'	100	100
	1	59'	1h19'	100	100
	2	36'	1h03'	100	100
	3	19'	49'	100	100
	4	19'	53'	100	100
	5	46'	1h12'	100	100
	6	29'	1h17'	100	100
	7	24'	43'	100	100
16 Stunden	8	14'	32'	100	100
3 Tage	0	40'	48'	100	100
	1	9'	13'	100	100
	2	3'	5'	100	100
	3	3'	6'	100	100
	4	2'	4'	100	100
	5	3'	7'	100	100
	6	5'	11'	100	100
	7	7'	16'	100	100
24 Stunden	8	4'	>1h	90	100

Die Ergebnisse zeigen die erwartete biologische Wirkung des Systems. Die Anwendungszeit kann durch Variation der Wirkstoffkonzentration im Wirkstoffchip beliebig eingestellt werden.

Patentansprüche

1. Wirkstoffchip enthaltend einen bei Raumtemperatur gebundenen Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass sich zumindestens teilweise im Inneren des Chips mindestens ein Heizelement befindet, das einen elektrischen Widerstand und zwei elektrische Kontakte aufweist.
5
2. Wirkstoffchip nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die elektrischen Kontakte aufheizbar und der Wirkstoff verdampfbar ist.
10
3. Wirkstoffchip nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er eine rechteckige Platte bildet und eine Länge im Bereich von 10 bis 100 mm, eine Breite im Bereich von 5 bis 100 mm und eine Dicke im Bereich von 3 bis 20 mm aufweist.
15
4. Wirkstoffchip nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement seiner Länge nach von dem den Wirkstoff enthaltenden Chipteil umschlossen, so dass sich die Form des Heizelements auf die äußere Form des Wirkstoffchips abbildet.
20
5. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Heizelemente in den Wirkstoffchip integriert sind.
- 25 6. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung in flüssiger oder in fester Form vorliegt und mit einer für den Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung in flüssiger und fester Form undurchdringbaren und in gasförmiger Form durchdringbaren Oberflächenschicht versehen ist.

7. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige, gelförmige oder feste Wirkstoff oder die Wirkstoffmischung in einem Gehäuse vorliegt und das Heizelement in ihn eingebettet ist.
- 5
8. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff an einen Wirkstoffträger gebunden ist.
9. Wirkstoffchip nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoffträger ein Polymer ist.
- 10
10. Wirkstoffchip nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Chip im wesentlichen aus dem Heizelement und dem diesen umgebenden Wirkstoffträger mit Wirkstoff besteht.
- 15
11. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoffträger aus Kunststoffmaterialien wie Polyethylen, Polypropylen, ®TPX -Typen, ®Desmopan 8410, ®Vestamid 1800, ®BAK 402-005 besteht und dass der Wirkstoff aus ®Transfluthrin besteht.
- 20
12. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement aus einem leitfähigen, maschinell verarbeitbarem Material besteht.
- 25
13. Wirkstoffchip nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement aus Keramik, Heizleiter, bedampfter Folie, leitfähigen Kunststoff besteht.
- 30
14. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement aus einem Heizwiderstand oder PTC besteht.

15. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement einen Widerstand von 10 k Ω bis 100 k Ω aufweist.
- 5 16. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement einen Widerstand von 2 k Ω bis 30 k Ω aufweist.
17. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizleistung des Heizelements zwischen 0,1 W und 5 W liegt.
- 10 18. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Heizelement eine Temperatur im Bereich von 60°C bis 140°C eingestellt werden kann.
- 15 19. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement in Form eines Mäanders mit mindestens einem Bogen angeordnet ist, wobei sich die beiden elektrischen Kontakte an den beiden Enden des Mäanders befinden.
- 20 20. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement in Form von zwei Mäandern mit mindestens einem Bogen angeordnet sind, wobei sich jeweils ein elektrischer Kontakt an jedem Ende der beiden Mäander befindet.
- 25 21. Wirkstoffchip nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die einander zugewandten elektrischen Kontakte der beiden Mäander elektrisch leitend miteinander verbunden sind.
- 30 22. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement die Struktur eines Gitters oder von Waben hat.

23. Wirkstoffchip nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizelement mit der Gitter- oder Wabenstruktur in zwei Streifen ausgeführt ist, die jeweils an einem Ende kontaktiert und an dem der Kontaktierung entgegengesetzten Ende elektrisch leitfähig miteinander verbunden sind.
- 5
24. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrischen Kontakte aus Messingblech oder Kupfer bestehen.
25. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass eine Betriebsanzeige in den Chip integriert ist.
- 10
26. Wirkstoffchip nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Betriebsanzeige eine bipolare LED ist.
- 15
27. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Stromversorgung und die Kontakt ein an sich bekannter Timer-Chip eingesetzt wird und in den Wirkstoffchip ein zusätzlicher Widerstand integriert wird.
- 20
28. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass als Wirkstoffe Pyrethroide, acaride Wirkstoffe, Duftstoffe oder ätherische Öle verwendet werden.
29. Wirkstoffchip nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass als Wirkstoff Transfluthrin® oder Pynamin forte® oder Benzylbenzoat verwendet wird.
- 25
30. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff bei einer Temperatur von unter 100°C, bevorzugt im Bereich von 65 °C bis 90 °C verdampft werden kann.
- 30

31. Wirkstoffchip nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass nach einer Anfangsphase von 5 Zyklen à 8 Stunden die abgedampfte Menge an Gesamtformulierung im Mittel über einen Zyklus mindestens 70 % Wirkstoff, bevorzugt mehr als 90 % Wirkstoff, besonders bevorzugt mehr als 99 % Wirkstoff enthält.
32. Verfahren zur Herstellung eines Wirkstoffchips gemäß den Ansprüchen 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass ein Heizelement an ein Endlosmetallband angespritzt wird, die einzelnen Heizelemente aus dem Endlosmetallband ausgestanzt, die Kontakte getrennt und die Heizelemente in ein Gehäuse eingelegt werden, der Wirkstoff zu dem Heizelement in das Gehäuse gegeben und das Gehäuse geschlossen wird.
33. Verfahren zur Herstellung eines Wirkstoffchips gemäß den Ansprüchen 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass ein Heizelement an ein Endlosmetallband angespritzt wird, die einzelnen Heizelemente aus dem Endlosmetallband ausgestanzt, die Kontakte getrennt und in ein den Wirkstoff enthaltendes Gehäuse eingelegt werden und das Gehäuse geschlossen wird.
34. Verfahren zur Herstellung eines Wirkstoffchips mit einem Heizelement bestehend aus zwei Streifen gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Streifen an zwei Endlosmetallbänder angespritzt wird, das eine Endlosmetallband wird zwischen je zwei Streifen durchtrennt wird, das andere Endlosmetallband zwischen jedem Streifen durchtrennt wird und die auf diese Weise hergestellten Heizelemente in ein Gehäuse, das den Wirkstoffträger enthält, eingelegt werden und das Gehäuse geschlossen wird.
35. Verfahren zur Herstellung eines Wirkstoffchips mit einem Heizelement bestehend aus zwei Streifen gemäß dem Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Metallband zwischen jedem Streifen durchtrennt wird und zwischen je zwei Streifen eine LED eingelötet wird.

36. Verfahren zur Herstellung eines Wirkstoffchips, bei dem der Wirkstoff an einen Wirkstoffträger gebunden ist gemäß den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Heizelement an mindestens ein Endlosmetallband angespritzt wird, der Wirkstoffträger um das Heizelement am Endlosmetallband gespritzt wird und dann die einzelnen Wirkstoffchips aus dem Band von Wirkstoffträgern am Endlosmetallband ausgestanzt werden und die Kontakte getrennt werden.
37. Verfahren zur Herstellung eines Wirkstoffchips, bei dem der Wirkstoff an einen Wirkstoffträger gebunden ist gemäß den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoffträger ein Polymer und das Heizelement ein leitfähiger Kunststoff ist und das Heizelement zusammen mit dem Wirkstoffträger extrudiert wird, so dass ein Kunststoffdraht hergestellt wird, dessen Kern das Heizelement bildet und dessen Mantel der Wirkstoffträger bildet.

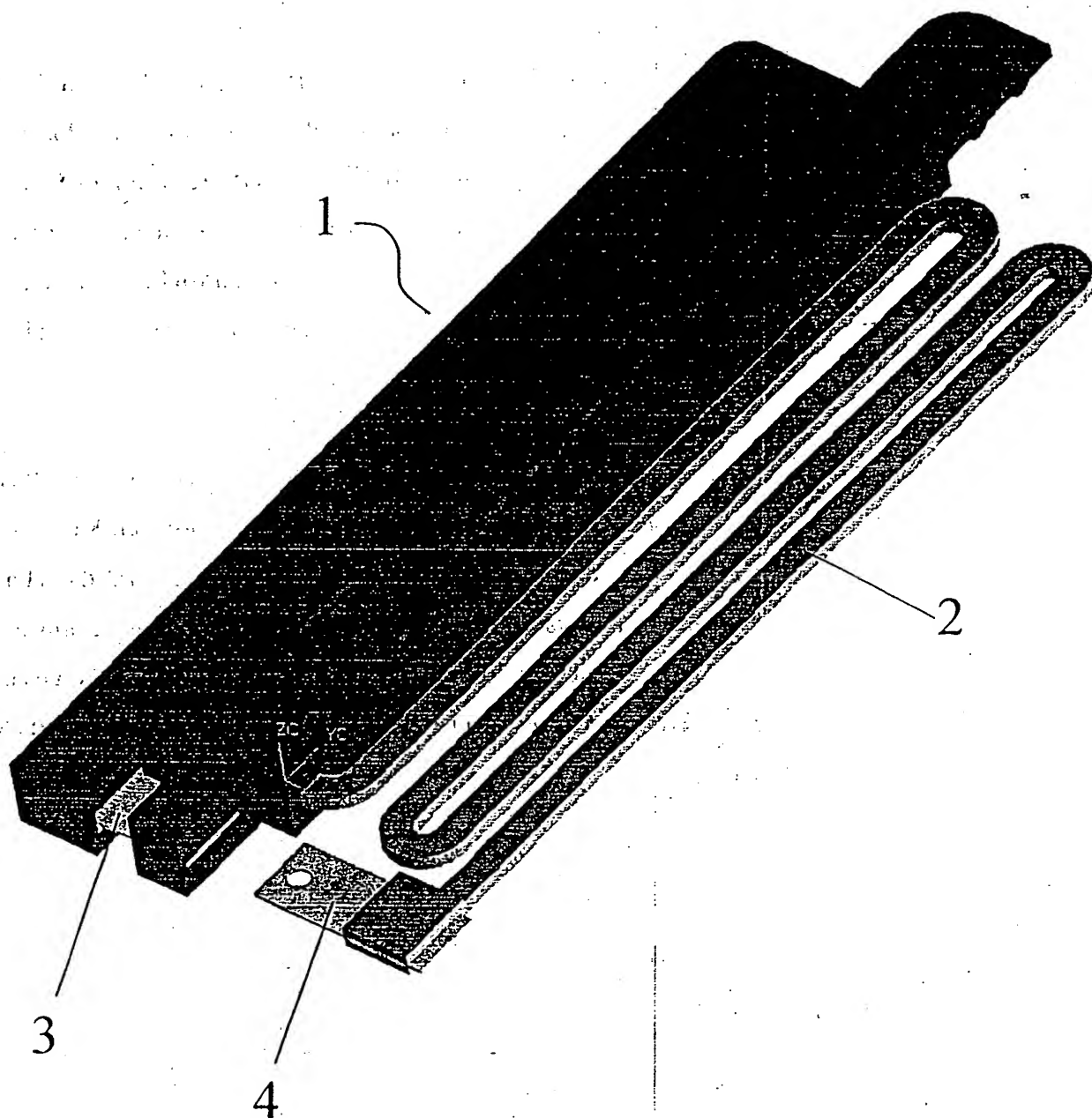


Fig. 1

2/7

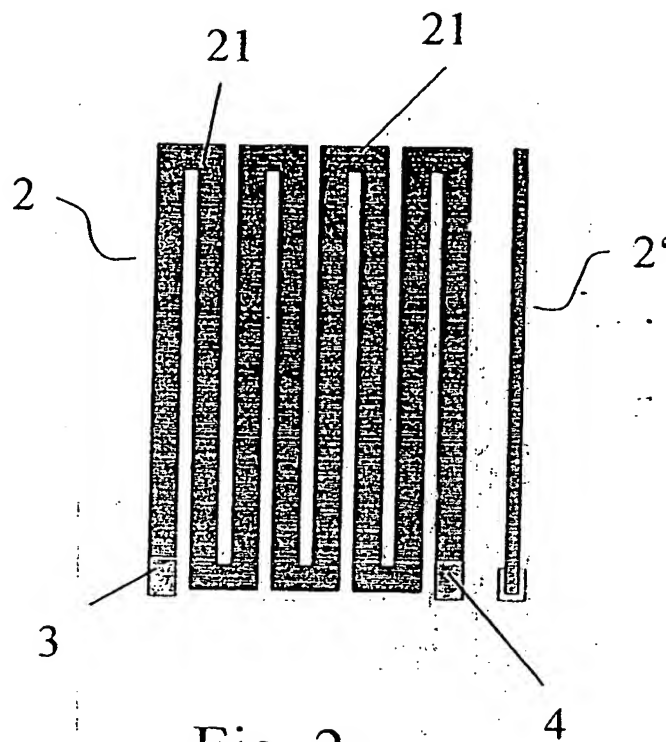


Fig. 2a

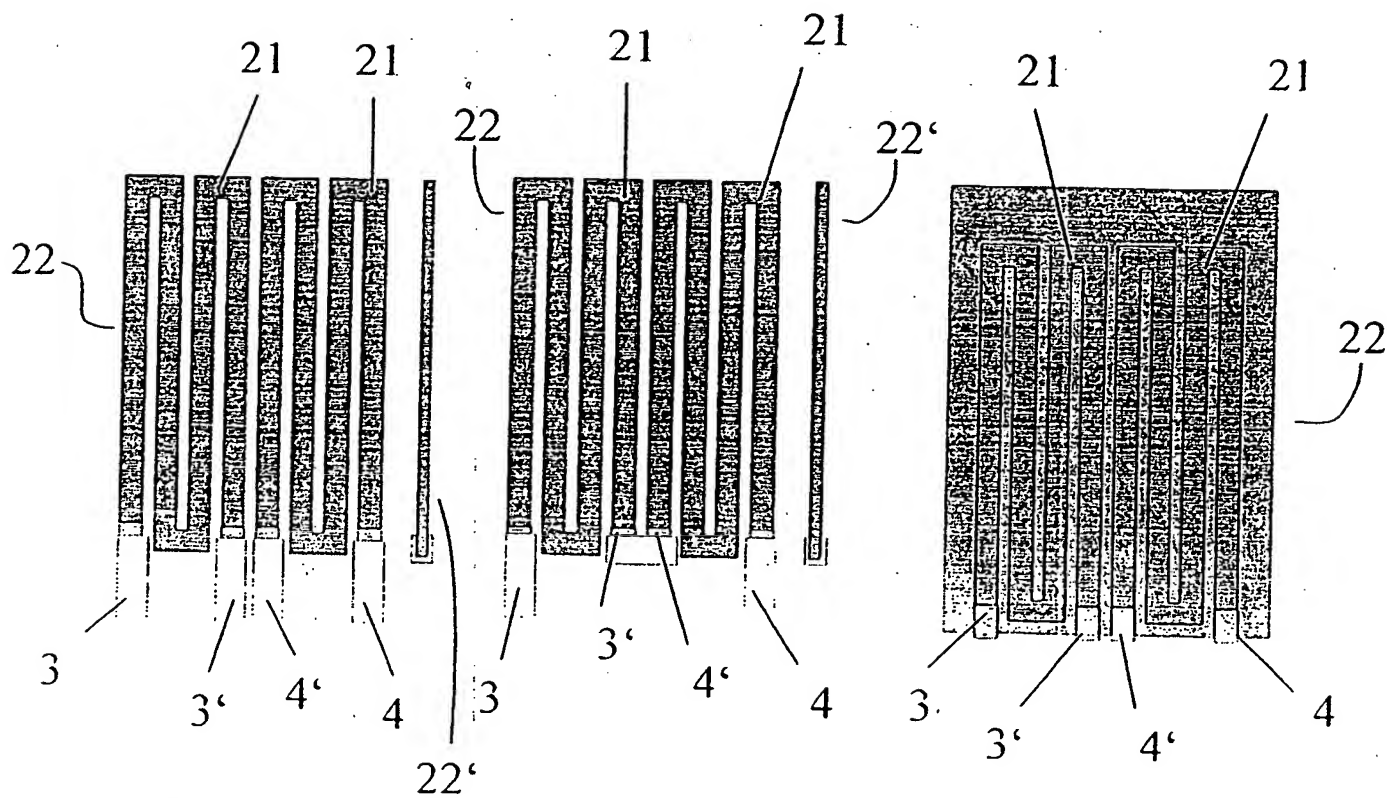


Fig. 2d

Fig. 2c

Fig. 2b

3/7

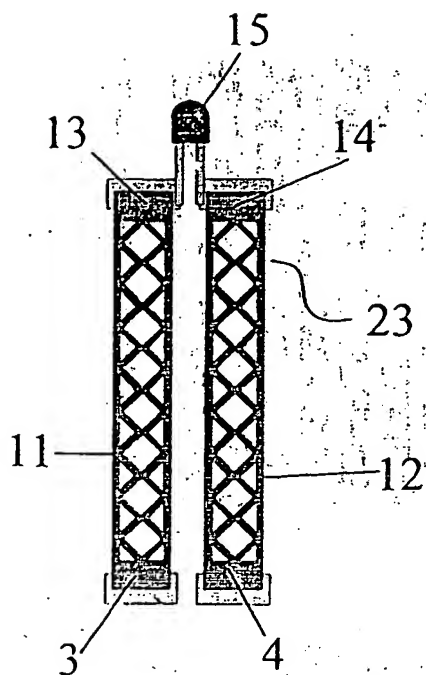


Fig. 2e

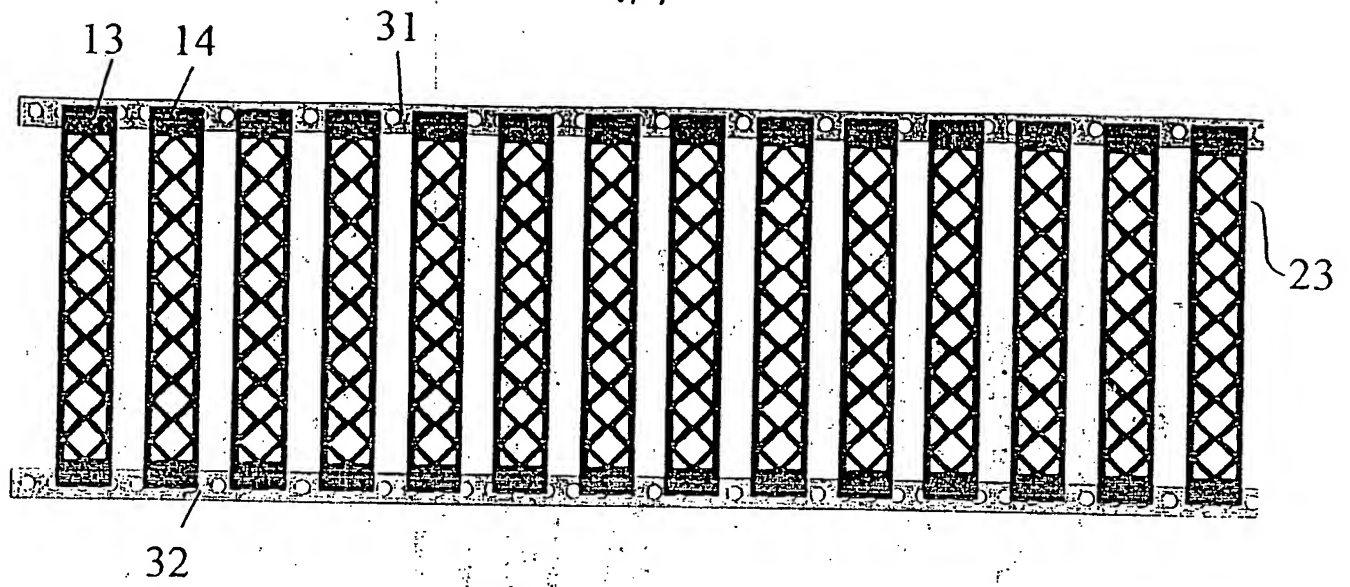


Fig. 3a

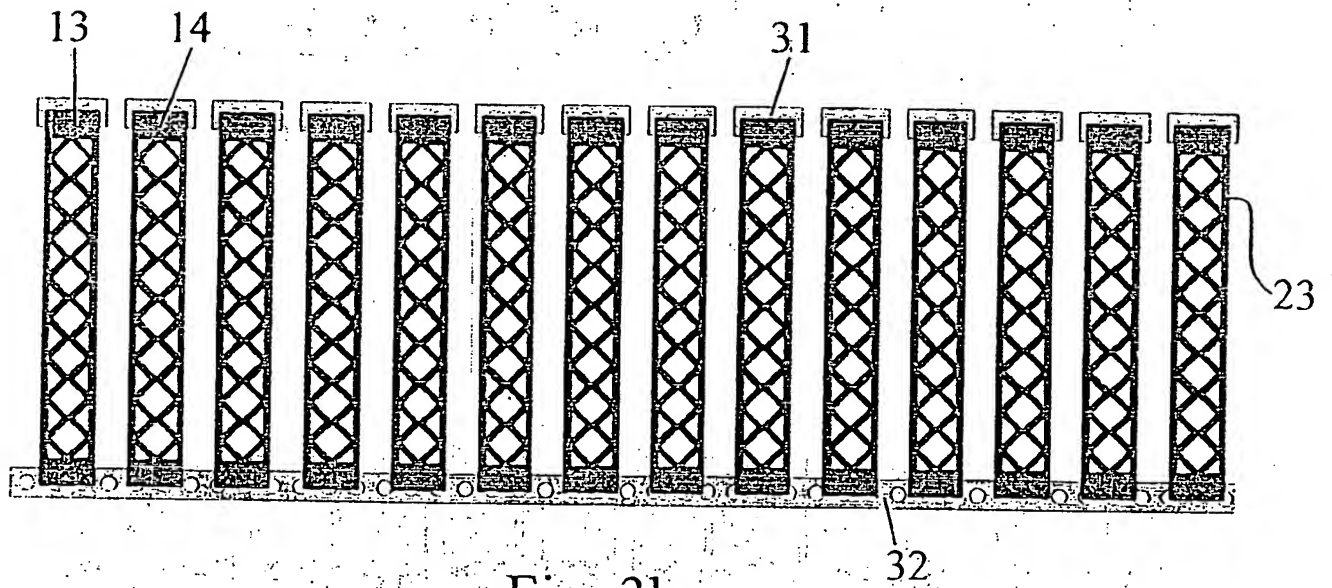


Fig. 3b

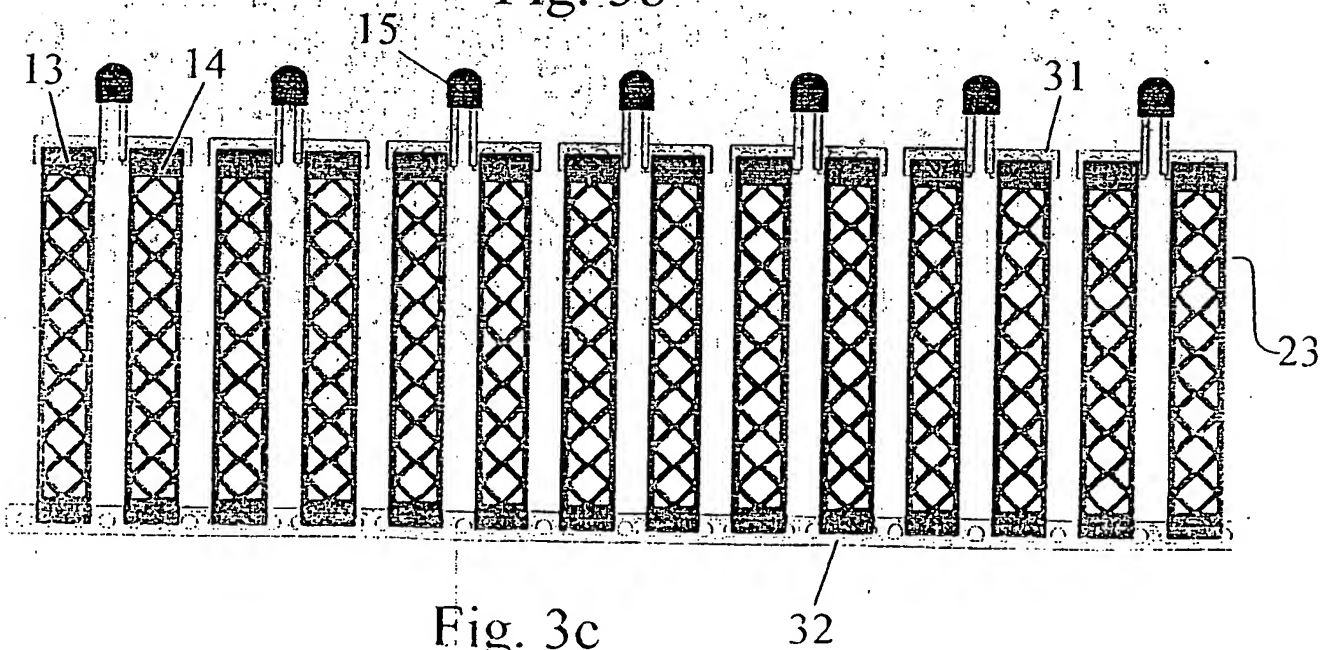


Fig. 3c

5/7

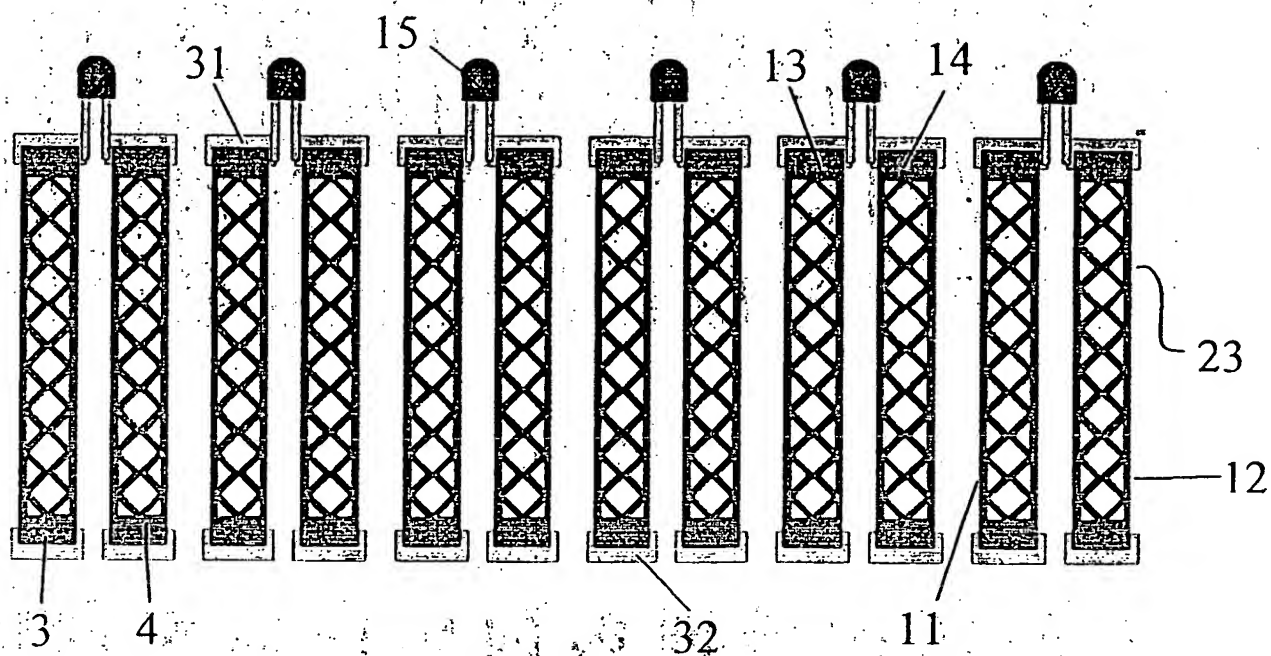


Fig. 3d

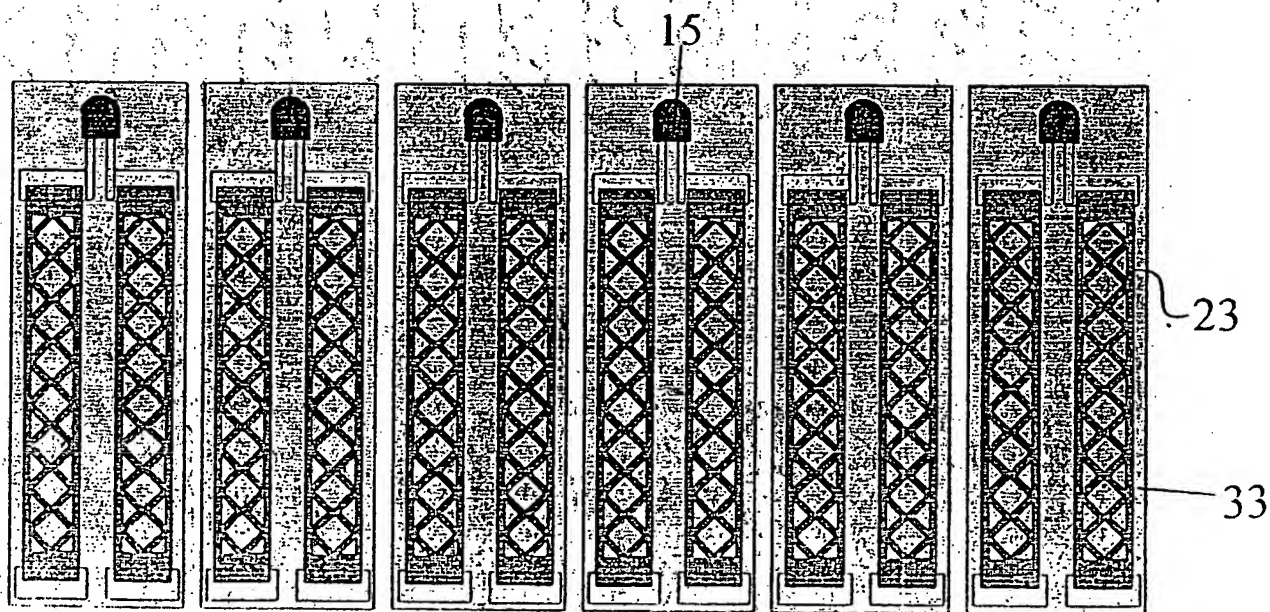


Fig. 3e

6/7

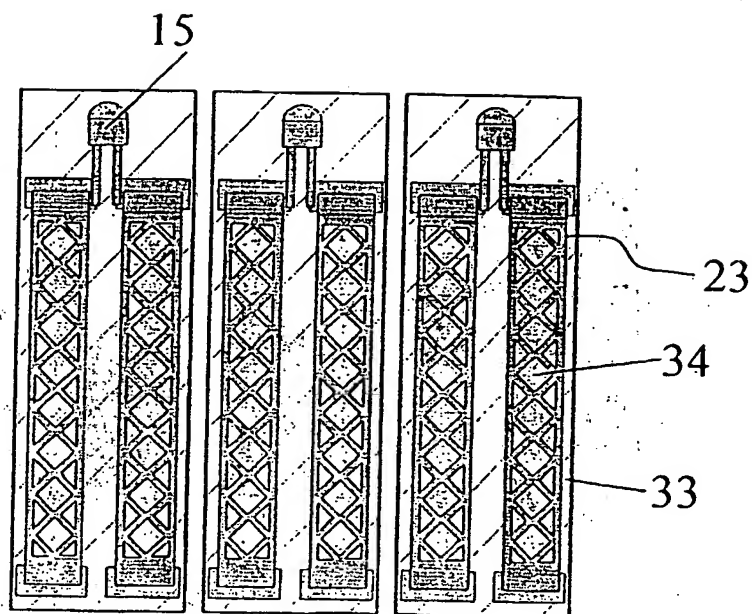


Fig. 3f

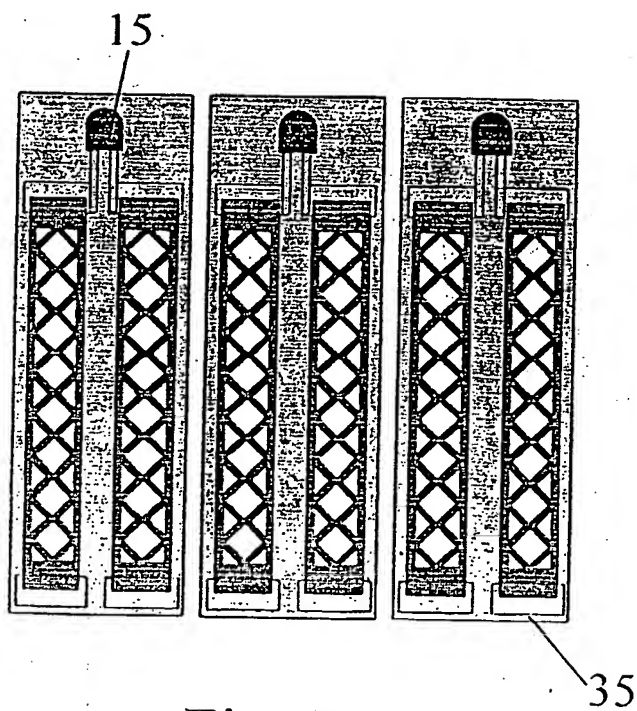


Fig. 3g

7/7

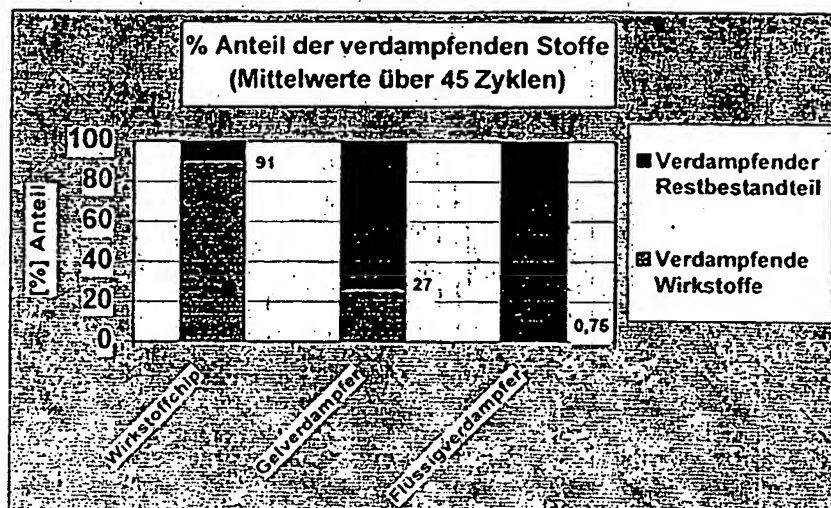


Fig. 4

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01M1/20 A61L9/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01M A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	FR 2 322 546 A (CIBA GEIGY AG) 1 April 1977 (1977-04-01) page 3, line 14 -page 14, line 10 claims; figures	1-14, 18, 28-30 15-17, 19-24, 32-37
X A	FR 2 292 430 A (CIBA GEIGY AG) 25 June 1976 (1976-06-25) claims; figures	1+14, 18, 28-30 15-17, 19-24, 32-37
A	DE 197 31 156 A (BAYER AG) 28 January 1999 (1999-01-28) cited in the application -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2001

Date of mailing of the international search report:

22/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pirion, J-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nat. Application No

PC 17 EP 01/00013

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 153 227 A (EARTH CHEMICAL CO) 21 August 1985 (1985-08-21) cited in the application ---	
A	DE 196 05 581 A (BAYER AG) 21 August 1997 (1997-08-21) cited in the application -----	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2322546	A	01-04-1977	LU 73337 A	11-05-1977
			CH 618581 A	15-08-1980
			DE 2552902 A	17-03-1977
			GB 1527869 A	11-10-1978
			IT 1060077 B	10-07-1982
			US 4037352 A	26-07-1977
FR 2292430	A	25-06-1976	LU 71378 A	06-09-1976
			CH 603035 A	15-08-1978
			DE 2552901 A	10-06-1976
			GB 1527870 A	11-10-1978
			IT 1060100 B	10-07-1982
			US 4037353 A	26-07-1977
DE 19731156	A	28-01-1999	AU 8859298 A	16-02-1999
			BR 9810725 A	08-08-2000
			CN 1265005 T	30-08-2000
			WO 9904629 A	04-02-1999
			EP 0999743 A	17-05-2000
GB 2153227	A	21-08-1985	JP 1861146 C	08-08-1994
			JP 2025885 B	06-06-1990
			JP 60161902 A	23-08-1985
			JP 60233001 A	19-11-1985
			CY 1473 A	21-07-1989
			ES 539772 D	16-11-1985
			ES 8600857 A	16-02-1986
			FR 2558730 A	02-08-1985
			GR 82163 A	13-12-1984
			HK 31589 A	21-04-1989
			IT 1183702 B	22-10-1987
			JP 6206802 A	26-07-1994
			KE 3854 A	05-05-1989
			KR 9107353 B	25-09-1991
			SG 3789 G	02-06-1989
			US 4663315 A	05-05-1987
			ZA 8406117 A	27-03-1985
DE 19605581	A	21-08-1997	AU 707712 B	15-07-1999
			AU 1721497 A	02-09-1997
			BR 9707527 A	27-07-1999
			CN 1211162 A	17-03-1999
			WO 9729634 A	21-08-1997
			EP 0880314 A	02-12-1998
			JP 2000506521 T	30-05-2000
			TR 9801579 T	23-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel laies Aktenzeichen

PC 1, 2? 01/00013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01M1/20 A61L9/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01M A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	FR 2 322 546 A (CIBA GEIGY AG) 1. April 1977 (1977-04-01) Seite 3, Zeile 14 -Seite 14, Zeile 10 Ansprüche; Abbildungen	1-14, 18, 28-30 15-17, 19-24, 32-37
X A	FR 2 292 430 A (CIBA GEIGY AG) 25. Juni 1976 (1976-06-25) Ansprüche; Abbildungen	1-14, 18, 28-30 15-17, 19-24, 32-37
A	DE 197 31 156 A (BAYER AG) 28. Januar 1999 (1999-01-28) in der Anmeldung erwähnt -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pirou, J-C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	GB 2 153 227 A (EARTH CHEMICAL CO) 21. August 1985 (1985-08-21) in der Anmeldung erwähnt -----	
A	DE 196 05 581 A (BAYER AG) 21. August 1997 (1997-08-21) in der Anmeldung erwähnt -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2322546 A	01-04-1977	LU 73337 A	11-05-1977
		CH 618581 A	15-08-1980
		DE 2552902 A	17-03-1977
		GB 1527869 A	11-10-1978
		IT 1060077 B	10-07-1982
		US 4037352 A	26-07-1977
FR 2292430 A	25-06-1976	LU 71378 A	06-09-1976
		CH 603035 A	15-08-1978
		DE 2552901 A	10-06-1976
		GB 1527870 A	11-10-1978
		IT 1060100 B	10-07-1982
		US 4037353 A	26-07-1977
DE 19731156 A	28-01-1999	AU 8859298 A	16-02-1999
		BR 9810725 A	08-08-2000
		CN 1265005 T	30-08-2000
		WO 9904629 A	04-02-1999
		EP 0999743 A	17-05-2000
GB 2153227 A	21-08-1985	JP 1861146 C	08-08-1994
		JP 2025885 B	06-06-1990
		JP 60161902 A	23-08-1985
		JP 60233001 A	19-11-1985
		CY 1473 A	21-07-1989
		ES 539772 D	16-11-1985
		ES 8600857 A	16-02-1986
		FR 2558730 A	02-08-1985
		GR 82163 A	13-12-1984
		HK 31589 A	21-04-1989
		IT 1183702 B	22-10-1987
		JP 6206802 A	26-07-1994
		KE 3854 A	05-05-1989
		KR 9107353 B	25-09-1991
		SG 3789 G	02-06-1989
		US 4663315 A	05-05-1987
		ZA 8406117 A	27-03-1985
DE 19605581 A	21-08-1997	AU 707712 B	15-07-1999
		AU 1721497 A	02-09-1997
		BR 9707527 A	27-07-1999
		CN 1211162 A	17-03-1999
		WO 9729634 A	21-08-1997
		EP 0880314 A	02-12-1998
		JP 2000506521 T	30-05-2000
		TR 9801579 T	23-11-1998